

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ

На правах рукопису

КАЛЬЧЕНКО
Віталія Іванович

УДК 547.541 + 547.898

ФОСФОРО- ТА СІРКОВНІСНІ
МАКРОЦЯКЛИ

02.00.08 - Хімія елементоорганічних сполук
02.00.03 - Органічна хімія

А в т о р е ф е р а т
дисертації на здобуття вченого ступеня
доктора хімічних наук

Київ - 1995



00778501 (S)

Дисертація є рукопис

Робота виконана в Інституті органічної хімії
Національної Академії Наук УкраїниНауковий консультант: академік НАН України,
доктор хімічних наук, професор
Марковський Леонід МиколайовичОфіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Пінчук Олександр Михайлович
доктор хімічних наук, професор
Красуцький Павло Олексійович
доктор хімічних наук, професор
Ковтуненко Володимир ОлексійовичПровідна організація: Фізико-хімічний Інститут
імені О.В.Богацького НАН України
м. ОдесаЗахист дисертації відбудеться "24" 02. 1995 р.
на засіданні Спеціалізованої вченої ради Д 016.05.01 при
Інституті органічної хімії НАН України за адресою:
253660, Київ-94, вул.Мурманська, 5З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці
Інституту органічної хімії НАН України

Автореферат розісланий "20" 01. 1995

Вчений секретар
Спеціалізованої вченої ради
доктор хімічних наук, професор

А.Я.Гільченко

ЛНБ ім. В. Стефаніка
АН України

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Визначні досягнення в галузі органічної хімії за останні роки були отримані при дослідженні макроциклічних сполук - краун-ефірів, а також сполук циклофанової структури - каліксаренів та каліксрезорциноларенів, які мають тримірні молекулярні порожнини і здатні до селективного комплексоутворення з катіонами та нейтральними молекулами. В низці макроциклічних сполук цього типу велику зацікавленість викликають їх гетероатомні, зокрема азото-, фосфоро-, арсино-, стибіє-, сірко-, галогено-, літіє-, магніє-, хромовмісні, похідні. Це зумовлено здатністю гетероатомних угруповань виступати, з одного боку, допоміжними центрами комплексування катіонів та нейтральних молекул, так і реакційноздатними фрагментами, які дозволяють залучати макроцикли до різних хімічних перетворень з метою надання їм заданих властивостей. При цьому завдання цілеспрямованого синтезу гетероатомних похідних макроциклів вирішується або шляхом конструювання нових типів макроциклічних структур, або модифікацій відомих макроциклів шляхом їх екзоциклічної функціоналізації.

Зважаючи на різноманітність валентних та координаційних станів атомів фосфору та сірки, їх високу реакційну здатність, визначні катіоно- та протоноакцепторні властивості, дослідження в галузі фосфоро- та сірковмісних макроциклів є важливим та актуальним.

Мета роботи. Розробка нових підходів до синтезу ендифосфорильованих краун-ефірів, що ґрунтуються на особливостях хімічної поведінки сполук з гіпервалентним станом атома фосфору. Функціоналізація бензокраун-ефірів, каліксаренів, каліксрезорциноларенів екзоциклічними фосфоро- та сірковмісними угру-

пованнями. Вивчення просторової будови, хімічних перетворень, фізико-хімічних, комплексоутворюючих властивостей одержаних сполук.

Робота виконувалась згідно Координаційного плану АН СРСР "Макроциклічні комплекси та їх аналоги" (постанова Президії АН СРСР N 181 від 16.05.79 р.) та Програми фундаментальних досліджень "Макроциклічні комплекси та їх аналоги, 1985-1990 р." (постанова Президії АН СРСР N 93-1200 від 27.03.1985 р.). Окремі розділи роботи виконувались в рамках пріоритетного напрямку "Речовини та матеріали на основі макроциклічних сполук" Державної науково-технічної програми "Перспективні матеріали" (постанова ДКНТ СРСР N 70 від 12.02.1990 р.), планів наукового співробітництва між Інститутом органічної хімії АН України та Центральною лабораторією полімерів Болгарської Академії наук по темі "Дослідження впливу електронних та просторових ефектів на фізико-хімічні властивості елементоорганічних сполук з різноманітною координацією гетероатома", Інститутом макромолекулярної хімії Чехословацької Академії наук по темі "Синтез краун-ефірів, криптандів та їх аналогів", Інститутом фізичної хімії Польської Академії наук по темі "Синтез та вивчення фізико-хімічних властивостей фосфо- та сірковмісних макроциклічних рецепторів молекул та йонів", теми "Синтез та властивості фосфорильованих каліксаренів, які мають здатність до самоорганізації. Утворення плівок Ленгмюра-Блоджетт та молекулярне розпізнавання" (грант Міжнародного наукового фонду N^o U6N 000).

Наукова новизна. Розроблено новий підхід до синтезу ендифосфорильованих краун-ефірів, заснований на здатності фосфоранових похідних п'ятивалентного фосфору до внутрішньомолекуляр-

ного нуклеофільного приєднання до зв'язку $P=X$ ($X=O, N, S$), яке супроводжується розкриттям цього зв'язку та утворенням спірофосфоранів із структурою краун-ефірів.

Вивчені $P^V \rightleftharpoons P^VI$ взаємоперетворення фосforo-азотовмісних сполук, які моделюють внутрішньомолекулярні циклізації, що протікають з участю пентакоординованого атома фосфору.

Разроблені методи синтезу амідинійових похідних гексакоординованого фосфору - 1,3,2-діаза- λ^6 -фосфетидинів, засновані на внутрішньомолекулярній циклізації фосфораніламідинів. Досліджені хімічні властивості одержаних сполук.

Встановлені фактори, які визначають термодинамічну стабільність амідинієвих похідних гексакоординованого фосфору.

Знайдені та систематично досліджені 1,3-хлоротропні міграції в триаді C-N-P 1,3,2-діазафосфетидинів, які супроводжуються змінов координаційного числа атома фосфору.

Знайдені внутрішньомолекулярні міграції фосфоранільних угруповань, та встановлено, що вони проходять через стадії утворення гексакоординованих інтермедіатів.

Разроблені препаративні каталітичні методи фосфорильвання галогенбензокраун-ефірів ефірами кислот тривалентного фосфору, фосфінами, вінілфосфонатами.

Разроблені методи трансформації екзоциклічних алкокси-фосфорильних та фосфонійових угруповань одержаних сполук в реакційноздатні кислотні, хлорофосфонільні, гідроксифосфонільні та фосфінові угруповання, які використані для подальших модифікацій краун-ефірів. Отримані фосфоровмісні ларіатні та біс-краун-ефіри. Проведено гідрогенізацію діалкоксифосфорильних похідних дібензо-18-крауна-6 до відповідних похідних дициклогексанс-18-крауна-6.

Розроблено загальні підходи до введення сульфонільних угруповань в ароматичні ядра бензокраун-ефірів.

На основі реакційноздатних хлорсульфонільних та ізоціанатосульфонільних похідних бензокраун-ефірів здійснено цілеспрямований синтез нових ларіатних, біс-, трис-краун-ефірів.

Вивчено вплив екзоциклічних фосфорильних та сульфонільних угруповань на комплексоутворювачі, йонофорні, екстракційні, сольбілізаційні, сорбційні властивості бензокраун-ефірів.

Знайдено ефект альтернації комплексоутворювачих та йонофорних властивостей фосфоромісних біс-краун-ефірів в залежності від числа оксиетиленових груп між макроциклами.

Виявлено здатність дифосфорильних похідних дибензо-18-крауна-6 утворювати стабільні сполуки вклучення з бензолом та його деякими похідними.

Синтезовані каліксарени та каліксрезорциноларени, функціоналізовані по атомах кисню гідроксильних груп, та атомах вуглецю бензольних кілець фосфорильними та сульфонільними угрупованнями.

Вивчена стереохімія одержаних сполук, оцінені їх екстракційні та йонофорні властивості по відношенню до катіонів металів, а також досліджене комплексоутворення з деякими нейтральними ароматичними сполуками.

Практичне значення. Одержані систематичні ряди монобензо- та дибензокраун-ефірів (Б12К4, Б15К5, Б18К6, ДБ18К6, ДБ21К7, ДБ24К8), функціоналізованих фосфоро- та сірковмісними угрупованнями.

Деякі з синтезованих сполук використані як мономери для одержання полімерних краун-ефірів.

Нанесенням краун-полімерів на силікагель одержані сорбенти, які селективно зв'язують катіони калію з водних

розчинів.

Імобілізацією фенілгідрофосфорилбензо-15-крауна-5 до хлорметильованого полістиролу синтезовані міжфазні катализатори реакцій нуклеофільного заміщення.

Одержано ліпофільні фосфорильовані краун-ефіри, здатні більш ефективно, ніж 18К6, Б18К6, ДБ18К6 та ДЦГ18К6, солюбілізувати перманганат калію в бензолі.

На основі фосфорильованого краун-ефіру розроблено екстракційну технологію, придатну для виділення цезію з відпрацьованого радіоактивного палива.

Синтезовані поверхнево-активні фосфоровмісні каліксрезоциноларени; на їх основі одержані плівки Ленгмира-Блуджет, перспективні як робочі тіла сенсорних датчиків для аналізу органічних молекул в навколишньому середовищі.

Апробація роботи. Основні матеріали роботи доповідались на Всесоюзних конференціях з хімії макроциклів (Одеса, 1984, Іваново, 1988), Всесоюзних конференціях з хімії фосфорорганічних сполук (Ленінград, 1982, Казань, 1985), Всесоюзній Чугаєвській нараді з хімії комплексних сполук (Красноярськ, 1987), Всесоюзній конференції з молекулярних перегрупвань (Бреван, 1985), Всесоюзній конференції з синтезу і реакційної здатності органічних сполук сірки (Тбілісі, 1989), Всесоюзному симпозиумі з органічного синтезу (Москва, 1988), Всесоюзній конференції "Ароматичне нуклеофільне заміщення" (Новосибірськ, 1989), Всесоюзній нараді з біологічних властивостей макроциклічних сполук (Ташкент, 1990), Європейському симпозиумі з макроциклічних сполук (Стерлінг, Шотландія, 1984), Міжнародних симпозиумах з хімії макроциклів (Хіросіма, 1987, Одеса, 1990, Енскеде, 1993), Міжнародній конференції з йонофорів (Ліблице, ЧССР, 1988), Міжнародних

семінарах "Сполуки вклучення" (Новосибірськ, 1989, Одеса, 1994), Дунайському симпозиумі з хроматографії (Варшава, 1991), Міжнародній робочій зустрічі з каліксаренів та споріднених сполук (Майнц, 1991), Міжнародних конференціях з хімії фосфору (Таллінн, 1989, Тулуза, 1992, Санкт-Петербург, 1993), Міжнародному симпозиумі з молекулярного розпізнавання та вклучення (Кіото, 1992), Українській конференції з органічної хімії (Тернопіль, 1992), Міжнародній конференції з супрамолекулярної хімії (Майнц, 1994) та інш.

Публікації. Матеріали дисертації опубліковані в розділі книги, 2 оглядах, 45 статтях, 35 тезах доповідей на конференціях, отримано авторське свідоцтво на винахід.

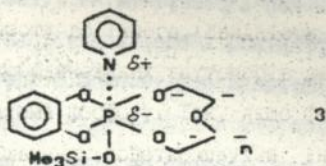
Структура та об'єм дисертації. Дисертація складається з вступу, шести розділів, висновків та списку літератури з 256 найменувань. Вона викладена на 240 сторінках і містить 25 малюнків та 42 таблиці.

Особистий внесок автора полягає у формуванні наукового напрямку, його експериментальному вирішенні, аналізі та трактуванні одержаних результатів. Синтетичну, фізико-хімічну та спектральну частину досліджень виконано спільно з к.х.н. Н.А. Пархоменко, к.х.н. Л.І.Атамась, к.х.н. Р.Б.Рудим, к.х.н. Д.М.Рудкевичем, к.х.н. О.М.Шиванюком, к.х.н. І.Ф.Цимбалом, к.х.н. В.В.Пироженком, інж. М.О.Висоцьким.

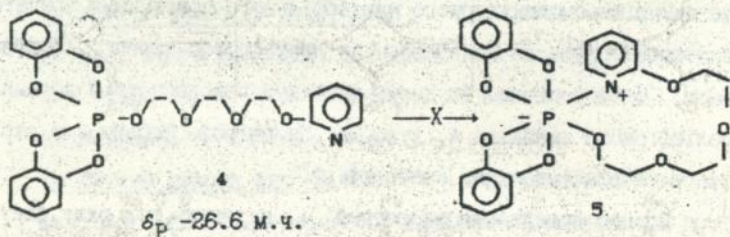
Рентгеноструктурні дослідження виконані академіком АН Молдови Т.Я.Малиновським, проф. Д.О.Симоновим (ІПФ АН Молдови, Кишинів) та проф. Я.Липковським (ІФХ ПАН, Варшава).

Дослідження динамічної стереохімії циклічних похідних гексакоординованого фосфору виконано у співпраці з д.х.н. В.В.Негребецьким (ВНДІХЗЗР, Москва) та проф. М.Д.Корніловим (КДУ, Київ).

Серед розчинників особливо сильний вплив має піридин, який утворює з пентакоординованим атомом фосфору асоціат 3 і повністю зсуває рівновагу в бік спірофосфоранової структури.



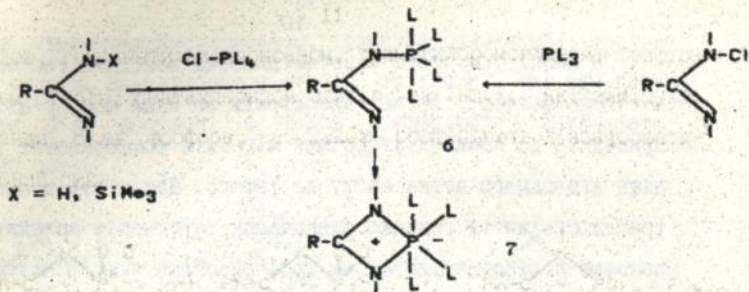
Була зроблена спроба одержати макроциклічні похідні гексакоординованого фосфору. Для цього був синтезований ω -піридилтетраоксадецилфосфоран 4, циклізація якого мала привести до краун-ефіру 5.



Виявилось, що фосфоран 4 існує лише в лінійній формі з типовим для пентакоординованого фосфору хімізсувом -26.6 м.ч. в спектрах ЯМР ^{31}P . Оскільки циклічні похідні гексакоординованого фосфора недостатньо вивчені, подібні $\text{P}^{\text{V}} \rightleftharpoons \text{P}^{\text{VI}}$ перетворення були досліджені на більш простих моделях.

2. $\text{P}^{\text{V}} \rightleftharpoons \text{P}^{\text{VI}}$ ВЗАЄМОПЕРЕТВОРЕННЯ ФОСФОРІЛЬОВАНИХ АМІДИНОВИХ СИСТЕМ ЯК МОДЕЛЬ ВНУТРІШНЬОМОЛЕКУЛЯРНИХ ЦИКЛІЗАЦІЙ

Моделльні сполуки були одержані реакцією амідинів (або їх триметилсилільних похідних) з хлорфосфоранами, а також окиснювальним амідунням похідних тривалентного фосфора N-хлорамідинами. Фосфораніламідини 6, які утворюються, легко циклізуються в похідні гексакоординованого фосфора 7,

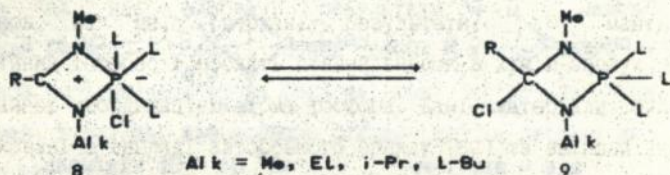


X = H, SiMe₃

R = CCl₃, CF₃, Ph; L = Cl, F, OAlk, CCl₃, Ph.



При певному складі замісників біля атома фосфору та атома вуглець триади, в результаті якого вирівнюється їх електрофільність, амідиніяхлорофосфорати є здатні до хлоротропних ізомеризацій, що приводять до утворення λ⁵-діазафосфетидинів 9. При цьому для трихлор- та трифторацетамідинів ізомеризації носять зворотний характер і за своїми термодинамічними та активаційними параметрами відносяться до таутомерних процесів.



R = Ph, CCl₃, CF₃; L = Cl, F, CCl₃, Ph, OAlk, OAr

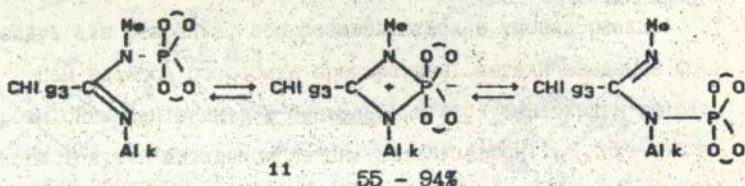
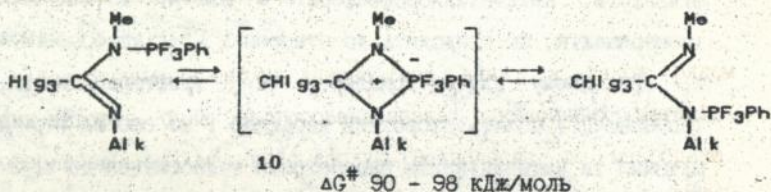
ТАУТОМЕРІЯ

R = CCl₃, CF₃; L = Cl

ΔG[#] 65-70 кДж/м, ΔH[#] 33-47 кДж/м, ΔS[#] -65 -142 Дж/(м.град)

Наступний процес, до якого можуть залучатися амідинієві похідні гексакоординованого фосфора, є фосфоротропна таутомерія.

В низці тригалогеноацетамідинових похідних гексакоординованого фосфору легко дисоціюють зв'язки фосфор-азот, що приводить до швидких зворотних міграцій фосфоранових угруповань від одного атома азоту до іншого. Швидкість процесу та тривалість життя гексакоординованих таутомерів залежить від природи лігандів біля атома фосфору. Так, якщо фенілтрифторфосфат **10** виступає тільки як короткоживучий інтермедіат і не фіксується навіть спектрально, то вміст біс(бенздиоксафосфоланіл)фосфату **11** в таутомерній суміші становить від 55 до 94%.

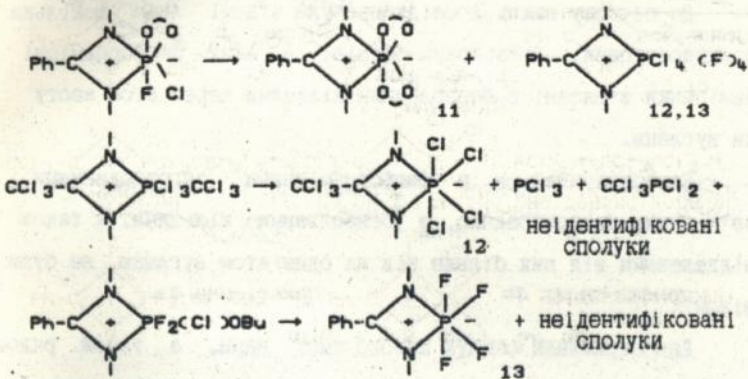


Alk = Me, i-Pr

В амідинійфосфоратах спонтанно дисоціюють не тільки зв'язки фосфор-хлор та фосфор-азот, але також зв'язки фосфор-кисень, фосфор-фтор і навіть фосфор-вуглець, якщо це трихлорметильна група. При цьому проходить міжмолекулярний обмін лігандами, в результаті якого утворюються сполуки з більш високою симетрією молекули - амідиній-біс(ортофенілендіокси)фосфат **11**, тетрахлор- і тетрафторфосфати **12,13**.

Були досліджені також реакції амідинійфосфатів з різноманітними нуклеофільними та електрофільними реагентами

(водою, гексаметилдисилоксаном, триметилбромсиланом, трифторидом стибію, пентахлоридом стибію та інш.), які заміщують ліганди біля фосфора, а також розщеплюють діазофосфетидиновий цикл.



Таким чином, продемонстровані перетворення поставили під сумнів ідею використання атома гексакоординованого фосфору як зв'язуючого елемента при утворенні краун-ефірів. Але, не дивлячись на це, одержані результати мають самостійний інтерес і роблять певний внесок в хімію сполук з незвичайною координацією атома фосфора. Дані матеріали були опубліковані в вигляді авторського огляду [32] та ввійшли як розділ до книги [1].

3. ЕКЗОФОСФОРИЛЬОВАНІ БЕНЗОКРАУН-ЕФІРИ

Перспективним типом макроциклічних сполук є екзофосфорильовані краун-ефіри, фосфорні угруповання яких разом з макроциклом здатні зв'язувати катіони металів чи інші "гості". Але описані в літературі екзофосфорильовані краун-ефіри, є малодослідженими сполуками, що пояснюється або важкодоступністю матричних макроциклів, або складністю їх функціоналізації фосфоровмісними угрупованнями.

Найбільш популярними об'єктами функціоналізації є бензокраун-ефіри, оскільки, з одного боку, це є найбільш доступні серед краун-ефірів сполуки, а, з другого боку, в бензолні кільця досить легко вводяться різні за природою замісники.

До початку наших досліджень були відомі лише декілька важкодоступних бензокраун-ефірів, в яких фосфоровмісні замісники зв'язані з бензолними кільцями через атом азоту чи вуглець.

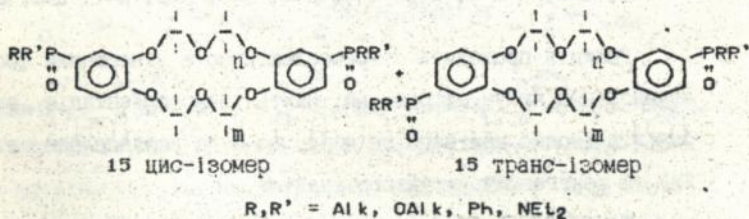
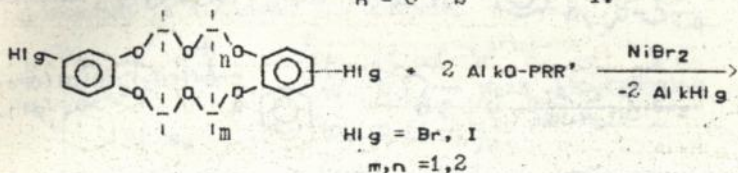
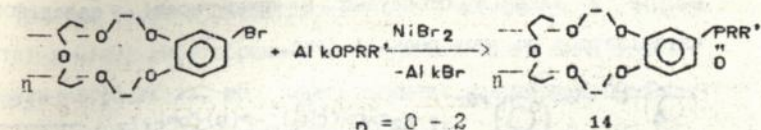
Бензокраун-ефіри з фосфоровмісними угрупованнями, зв'язаними безпосередньо з бензолними кільцями, а також віддаленими від них більше ніж на один атом вуглець, не були відомі.

Для отримання сполук даного типу нами, а також рядом інших авторів, була застосована низка класичних методів фосфорильвання ароматичних сполук. Виявилось, що макроцикл специфічно впливає на реакційну здатність молекули: він або пасивує дію реагента, або розщеплюється в умовах реакції.

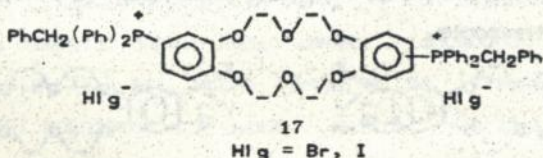
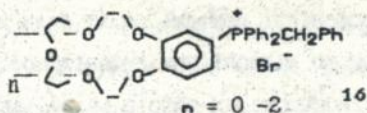
Нам вдалося розробити препаративні методи введення фосфоровмісних замісників в бензолні кільця бензокраун-ефірів, використовувачи металокомплексні каталізатори.

Так, реакцією галогенбензокраун-ефірів з алкіловими ефірами кислот тривалентного фосфора в присутності каталітичних кількостей галогенідів нікель з високими виходами були отримані фосфорильні похідні монобензокраун-ефірів 14 та дибензокраун-ефірів 15.

При фосфорильванні дигалогендибензокраун-ефірів утворюється суміш структурних ізомерів з цис- та транс-орієнтацією фосфорильних груп відносно площини молекули. В деяких сполуках ізомери були розділені та ідентифіковані методом рентгеноструктурного аналізу.

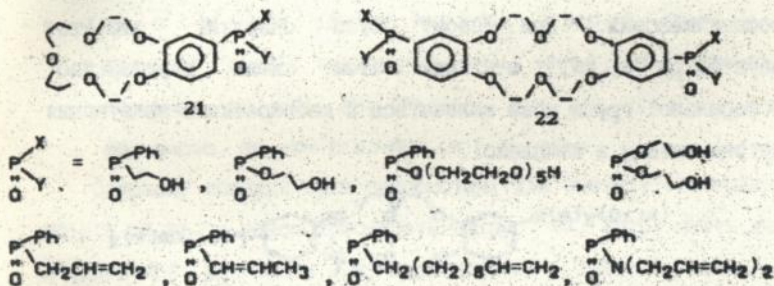


Подібна реакція галогенбензокраун-ефірів з дифенілбензилфосфіном приводить до утворення фосфонієвих похідних монобензо- та дибензокраун-ефірів 16,17.



Нами розроблений метод, який дозволяє отримувати ларіатні бензокраун-ефіри 18, в яких фосфорильні угруповання відокремлені від бензольного кільця двома та більшим числом атомів вуглецю. Він заснований на взаємодії бромбензокраун-

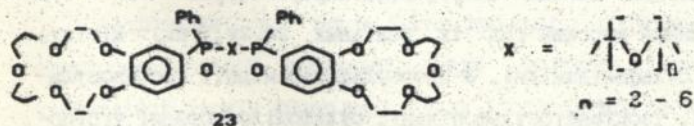
Сполуки 19, 20 є реакційноздатними і включаються в різноманітні хімічні перетворення, в результаті яких були отримані краун-ефіри 21, 22, що мають кінцеві полімеризаційноздатні гідроксильні та етиленові угруповання.



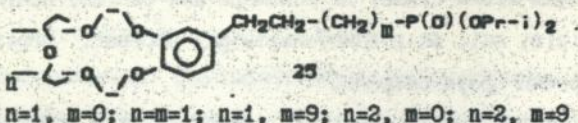
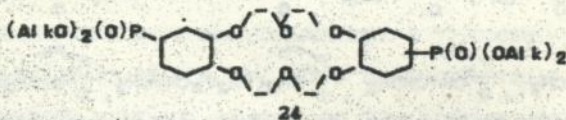
Сполуки 21, 22 цікаві як мономери для синтезу полімерних краун-ефірів, які, як відомо, мають ряд переваг, порівняно з мономерними краун-ефірами.

Взаємодія краундифосфонових кислот 19, 20 з епоксидними смолами, а також реакція хлорметильованого співполімера стиролу та дивінілбензолу з гідрофосфонілбензо-15-краун-5 19 в присутності гідриду натрію були одержані полімери лінійного та сітчатого типів, в яких макроциклічний фрагмент приєднаний до полімерного ланцюга, або входить в його склад. Досліджені сорбційні та каталітичні властивості цих матеріалів.

Реакція гідрофосфорилкраун-ефіру 19 з дихлоридами гліколів були одержані перші представники фосфоровмісних біс-краун-ефірів 23, які мають властивість утворювати двічеподібні комплекси, в яких катіон зв'язується одночасно двома макроциклами.

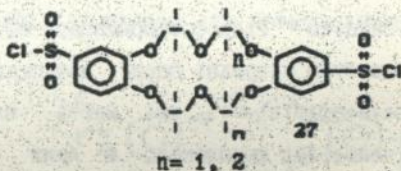
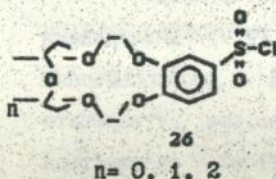


Крім трансформацій на атомі фосфору, було проведено гідрування бензольних кілець до циклогексанових кілець в дифосфорильованих похідних дибензо-18-крауна-6 **15**, а також гідрування фосфоналкенових замісників краун-ефірів **18** до фосфоналканових. При цьому були одержані ларіатні краун-ефіри **24, 25**, в яких атом кисню периферійної фосфорильної групи може включатись в кооперативне зв'язування катіона металу в комплексі.

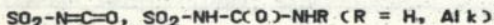
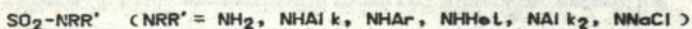
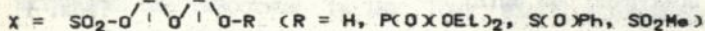
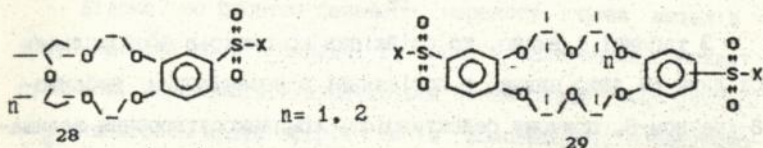


4. ЕКСОСУЛЬФОНІЛЬОВАНІ БЕНЗОКРАУН-ЕФІРИ

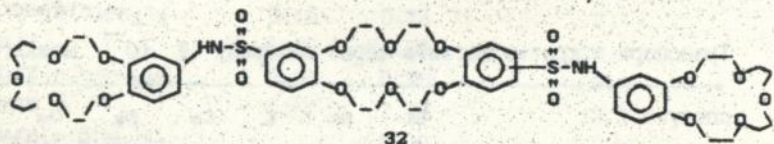
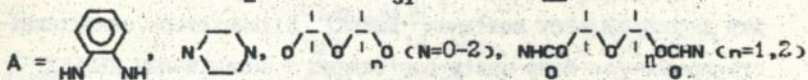
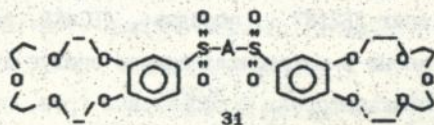
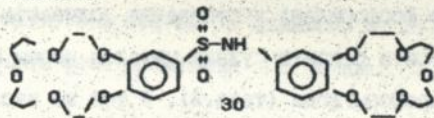
Нами розроблено одностадійний метод хлорсульфонілювання бензокраун-ефірів хлорсульфоновою кислотою, за яким з високими виходами одержані хлорсульфонільні похідні монобензо- та дибензокраун-ефірів **26, 27**.



Далі на основі хлорсульфонілкаун-ефірів **26, 27** був синтезований широкий ряд їх похідних **28, 29**, які містять ефірні, сульфоніламідні, N-хлорсульфоніламідні, фосфазосульфонільні, ізоціанатосульфонільні, сульфонілсечовинні угруповання.



Одержані сполуки були використані для синтезу біс-краун-ефірів 30, 31, а також трис-краун-ефіру 32, котрі мають як зв'язувальні фрагменти між макросиклами амідні, ефірні, уретанові угруповання.



5. КОМПЛЕКСООБРАЗЮЮЧІ ВЛАСТИВОСТІ ЕКСОФОСФОРИЛЬОВАНИХ ТА ЕКСОСУЛЬФОНІЛЬОВАНИХ БЕНЗОКРАУН-ЕФІРІВ

Фосфорильні а також сульфонільні угруповання як електронсоакцептори середньої сили знижують основність катехольних атомів кисню макроциклу і ослаблюють зв'язування катіонів металів.

З таблиці 1 видно, що стійкість комплексів фосфорильних похідних 15 дещо нижча, в порівнянні з незаміщеним дибензо-18-крауном-6, причому селективність комплексоутворення залишається практично без змін.

Табл. 1
Логарифми констант стійкості комплексів (ТГФ - SnCl_3)

Сполука	Д и н і т р о ф е н о л я т и				
	Li	Na	K	Rb	Ce
ДБ18К6	4.6	6.0	5.0	4.6	4.4
ДБ18К6[$\text{P}(\text{O})(\text{OPr-i})_2$] ₂	4.5	5.7	4.7	4.1	3.7
ДБ18К6[$\text{P}(\text{O})(\text{OBu-n})_2$] ₂	4.1	5.5	4.5	3.9	3.6
ДБ18К6[$\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$] ₂	4.9	5.5	4.8	4.1	3.7

Аналогічно фосфорильні угруповання впливають на здатність ДБ18К6 переносити пікрати лужних металів через мембранну систему вода/хлороформ/вода (табл.2). В той же час, як видно на прикладі похідних ДБ21К7 і, особливо, ДБ24К8, збільшення кількості атомів кисню в макроциклі значно знижує дезактивувчий вплив електроноакцепторних фосфорильних груп, причому у випадку дифосфорильних похідних ДБ21К7 підвищується селективність транспорту йона цезію порівнянно з незаміщеним ДБ21К7.

Табл. 2
Транспорт пікратів металів через мембрану ($\cdot 10^7$ моль/год.)

Сполука	Li	Na	K	Ce	Mg	Ca	Sr
ДБ18К6	0.55	1.06	14.60	1.93		0.37	
ДБ18К6[$\text{P}(\text{O})(\text{OPr-i})_2$] ₂		0.15	2.27	0.18			
ДБ18К6[$\text{P}(\text{O})\text{Bu-n}(\text{OEt})_2$] ₂	0.06	0.22	2.32	0.16	0.07	0.37	0.03
ДБ21К7		0.31	3.50	4.40	0.14	0.07	0.25
ДБ21К7[$\text{P}(\text{O})(\text{OPr-i})_2$] ₂		0.21	1.03	2.79	0.04	0.05	0.10
ДБ21К7[$\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$] ₂			0.80	2.20			
ДБ24К8		0.28	0.77	2.11	0.07	0.05	0.05
ДБ24К8[$\text{P}(\text{O})(\text{OPr-i})_2$] ₂		0.69	1.09	1.96	0.14	0.77	0.46

Відомо, що процеси фазового переносу солей металів краун-ефірами досить складні і, поряд з величинами констант стійкості комплексів, визначаються цілим рядом інших факторів – розчинністю краун-ефірів та їх комплексів, поверхнево-активними властивостями та інш. Тому електроноакцепторний вплив фосфорильних угруповань може компенсуватись і навіть перекриватись змінами вказаних характеристик. Наприклад, при дослідженні екстракційних характеристик синтезованих сполук для біс-дифенілфосфонілдибензо-21-крауна-7 були знайдені значні відмінності між коефіцієнтами розподілу цезію в системах органічна фаза – кислота та органічна фаза – вода, що вигідно відрізняє його від незаміщеного ДБ21К7 (табл.3).

Така властивість краун-ефіру дозволяє легко виділяти цезій з органічної фази промивкою її водов.

Табл.3.

Екстракція нітрата цезія з води та 1N азотної кислоти

Сполука	Коефіцієнт розподілу цезію (D) в системі екстрагент-водна фаза		Співвідн. коефіцієнтів розподілу $\frac{D \text{ 1N HNO}_3}{D \text{ H}_2\text{O}}$
	H ₂ O	1N HNO ₃	
ДБ18К6	0.35	5.28	14.9
ДБ18К6 [P(O)Ph ₂] ₂	0.15	0.33	2.2
ДБ21К7	1.05	24.80	23.6
ДБ21К7 [P(O)Ph ₂] ₂	0.05	5.20	96.3
ДБ24К8	0.60	7.40	12.3
ДБ24К8 [P(O)Ph ₂] ₂		2.00	

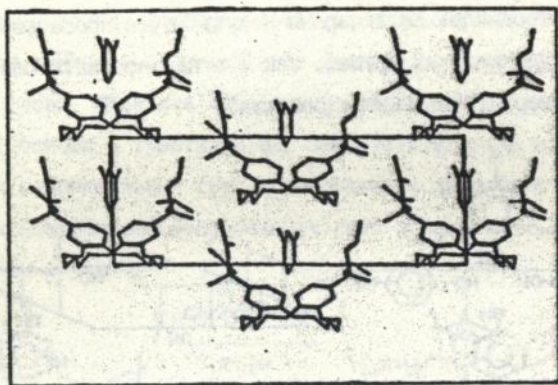
Встановлено також, що ефективність сольбілізації перманганата калія з донної фази в бензольний розчин підвищується при введенні в молекулу бензо-18-крауна-6 та дибензо-18-

крауна-6 ліпофільних фосфорильних угруповань.

Специфічні йонофорні властивості мають фосфоровмісні біс-краун-ефіри 23, для яких швидкість транспорту пікрату натрію монотонно зростає при збільшенні числа оксиетиленових фрагментів в зв'язуючому ланцюжку. В той же час для катіона калію, цезію, кальцію та стронцію, де можливе утворення сандвічеподібних комплексів, монотонність зміни швидкості транспорту порушена, і спостерігається її альтернація в залежності від кількості оксиетиленових фрагментів. Причому сполуки з парним числом оксиетиленових фрагментів більш активні, ніж з непарним. Пояснюється альтернація стереохімією оксиетиленових ланцюжків між макроциклами.

Добре відомо, що, окрім катіонів металів, краун-ефіри утворюють комплекси з нейтральними протонодонорними молекулами, які здатні зв'язуватись водневими зв'язками з атомами кисню макроциклу. Подібні комплекси утворює транс-ізомер біс-діізопропоксифосфорилдібензо-18-крауна-6 15 з молекулою фенолу, яка розміщена симетрично в порожнинах кристалічної решітки, утворених молекулами краун-ефіру. Крім того, комплекс стабілізований водневими зв'язками з катехольними атомами кисню господаря (мал. 1).

Виявилось, що цей же краун-ефір 15 утворює дуже стійкі комплекси з бензолом, а також його похідними, які нездатні формувати водневі зв'язки. При цьому структура бензольного комплексу подібна тій, яка має місце у випадку комплексу з фенолом. Згідно з даними рентгеноструктурного аналізу молекули бензолу щільно упаковані в порожнинах кристалічної решітки комплексу.



Мал.1. Кристалічна структура комплексу біс-діізопропоксифосфоридибензо-18-краун-6 із молекулою фенолу.

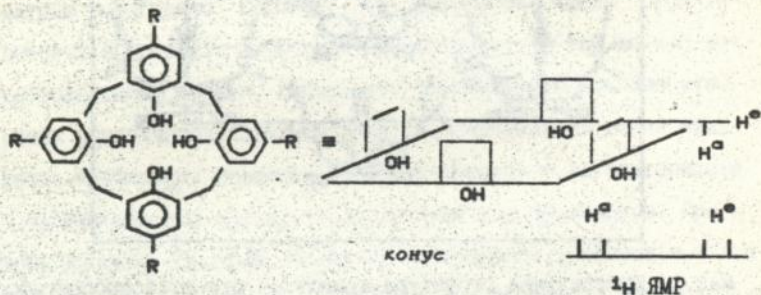
Зовсім інша природа взаємодії фосфорильованих краун-ефірів з фенолом в розчинах. В цих умовах водневі зв'язки переважно утворюються з більш основними атомами-кисню фосфорильних груп, а не атомами кисню макроцикла. Це підтверджується як аналізом смуг поглинання в ІЧ-спектрах комплексів, так і збільшенням ентальпії комплексоутворення при переході від незаміщеного краун-ефіру до його фосфорильних похідних.

На відміну від фенольного комплексу, комплекс з бензолом в розчинах повністю дисоційований. Таким чином, молекулярна порожнина фосфорильованих краун-ефірів недостатньо глибока для включення нейтральних молекул в розчинах.

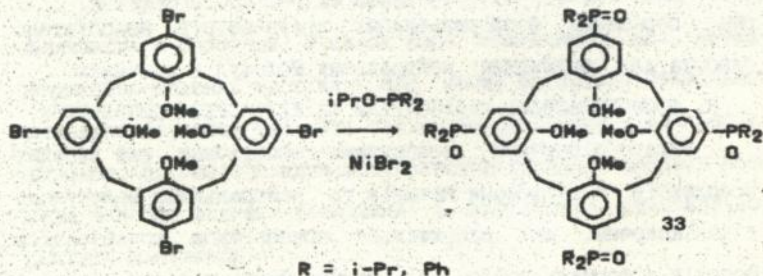
6. ФОСФОРИЛЬОВАНІ КАЛІКСАРЕНИ ТА КАЛІКСРЕЗОРЦИНОЛАРЕНИ

Багатообіцявчими молекулами-господарями для дизайну комплексів з катіонами металів та нейтральними молекулами є каліксарени, які одержуються прецедійною конденсацією фенолів з формальдегідом. Ці сполуки мають глибоку молекулярну порожнину, стабілізовану в конусоподібній конформації

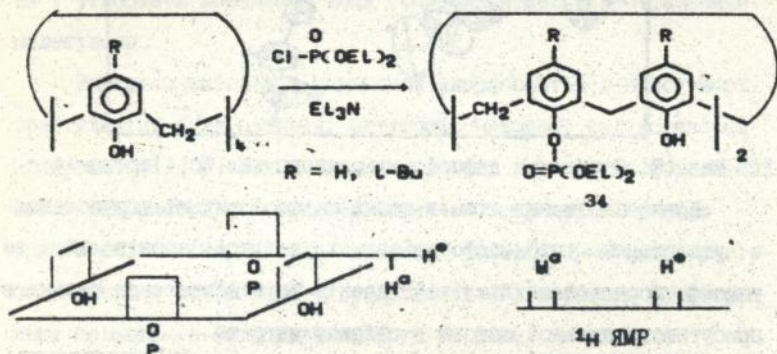
внутрішньомолекулярними водневими зв'язками на нижньому вінці макроцикла. Каліксарени можуть бути профосфорильовані як по гідроксильних групах, так і в пара-позиціях бензольних кілець (верхній вінець макроцикла).



Фосфорилування по верхньому вінці було проведене нікель-каталізованою реакцією Арбузова метилового ефіру тетрабромкалік[4]арена з ефірами кислот тривалентного фосфора. У відсутності стабілізуючої дії внутрішньомолекулярних водневих зв'язків на нижньому ободі макроцикла тетрафосфорильовані каліксарени з3 конформаційно нестійкі. За даними спектрів ЯМР при кімнатній температурі спостерігається швидке обертання бензольних кілець навколо зв'язків $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{Ar}$. Характеристичний дублет дублетів аксіальних та екваторіальних протонів метиленових груп перетворюється при цьому в синглет.

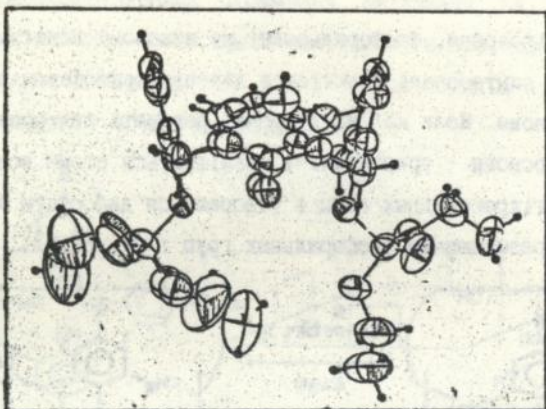


Каліксарени, фосфорильовані по нижньому вінці макроциклу були синтезовані реакцією з діетилхлорфосфатом в присутності основи. Коли калікс[4]арени реагують в присутності слабкої основи - триетиламіну, заміщуються атоми водню тільки двох гідроксильних груп і утворюється дифосфат 34 з дистальним розміщенням фосфорильних груп в макроциклі.



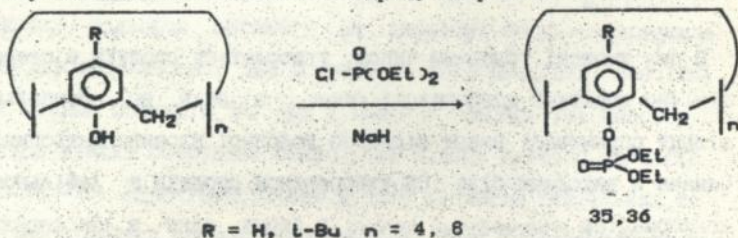
В цих умовах, головним чином, утворюються сполуки в стереохімічно жорсткій конформації конус, в якій всі бензольні кільця спрямовані вгору відносно головної площини макроциклу. Однак з виходами біля 10% утворюються сполуки з лабільною конформацією парціальний конус, в якому одне з фосфорильованих кілець спрямоване вниз від площини макроциклу.

Структура дифосфату в конформації конус була вивчена методом рентгеноструктурного аналізу. Як видно з малюнка 2, нефосфорильовані фенольні фрагменти практично перпендикулярні головній площині макроциклу. Їх кути нахилу складають 100° . Фосфорильовані бензольні кільця більш сплюснені з кутами нахилу 140° . Таким чином, молекула дифосфорильованого калікс[4]арена є придатною для включення молекул-гостей.



Мал. 2. Структура дифосфорильованого калікс[4]арена 34

Повне заміщення атомів водню на фосфорильні угруповання з утворенням тетрафосфорильованих калікс[4]аренів 35 та гексафосфорильованих калікс[6]аренів 36 відбувається тільки в присутності сильної основи - гідриду натрію.



Тетрафосфорильовані калікс[4]арени 35 мають стереохімічно жорстк. конформацію конус. в якій чотири об'ємні фосфорильні угруповання на нижньому вінці макроцикла гальмують обертання бензольних кілець.

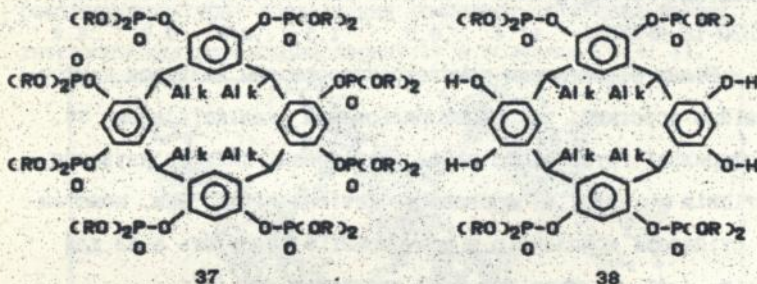
Гексафосфорильований калікс[6]арен 36 має більш складну конформацію. За даними рентгеноструктурного аналізу його молекула центросиметрична. Протилежні бензольні кільця антипаралельні одне одному. Кути бензольних кілець з

головною площиною макроциклу складають 39, 61 і 100°.

На відміну від тетрафосфорильованих калікс[4]аренів 35 ця молекула стереохімічно рухлива. Бензольні групи вільно повертаються через велике кільце макроцикла.

Разом з каліксаренами було досліджено фосфорилування калікс[4]резорциноларенів, які також мають глибокі порожнини і утворюють комплекси типу гість-господар з нейтральними молекулами.

Реакціям октолів з надлишком хлорфосфатів в присутності триетиламіну були одержані октафосфорильовані каліксрезорциноларени 37. В більш м'яких умовах, коли як фосфорилувачий агент використовують трикомпонентну систему діалкілфосфіт - триетиламін - тетрахлорид вуглецю реакція проходить регіо-селективно з утворенням тетрафосфатів 38, що мають діаметральну орієнтацію фосфорильних груп на вінці макроцикла.



$Al k = CH_3, C_3H_7, C_5H_{11}, C_7H_{15}, C_{15}H_{31}$

$R = C_2H_5, n-C_3H_7, i-C_3H_7, i-C_4H_9, OAr$

За даними ЯМР-спектрів, окта- і тетрафосфорильовані каліксрезорциноларени 37, 38 існують в конформації *човен*, в якій два протилежних бензольних кільця лежать в площині макроцикла, а два інші є перпендикулярні їй. Ця конформація стереохімічно нежорстка, і при кімнатній темпера-

турі в розчинах дейтерохлороформу та дейтероацетону спостерігається швидкий позиційний обмін копланарних та перпендикулярних бензольних кілець.

За даними КПК моделей, просторова близькість фосфорильних груп, розмічених на вінці макроцикла октафосфорильованих калікрезорциноларенів 37, надає їм здатність формувати хелатні комплекси з катіонами металів. З таблиці 5 видно, що швидкість транспорту катіонів лужних та лужноземельних металів досить висока, але катіонна селективність, подібна тій, яка спостерігається в краун-ефірах, відсутня, ймовірно, через конформаційну рухливість молекули.

Табл. 5.
Транспорт пікратів металів через мембрану ($v \times 10^6$ моль/год.)

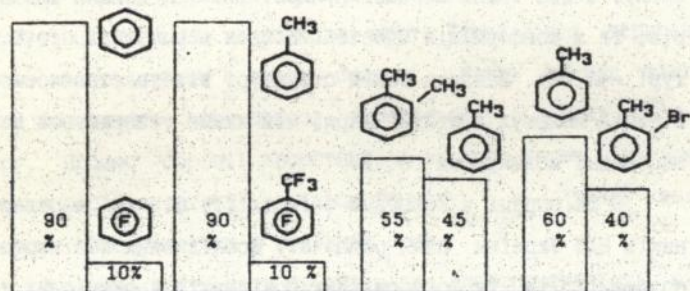
	Na	K	Ce	Mg	Ca	Sr
$C_{16}H_{14}A(PO_3H)_2$ 37	14.7	13.8	13.3	5.0	5.6	4.6
БЕНЗО-15-КРАУН-5	11.4	6.0	1.5	0.6	0.8	0.9

Більш ефективним комплексоутворювачем виявився конформаційно жорсткий тетрафосфорильований калікс[4]арен 35, фосфорильні групи якого передорганізовані для зв'язування катіонів металів, в особливості катіона літію. Так, константи стійкості комплексів в розчинах ПГФ складають 5.43 для літію, 4.40 для натрію і 3.89 для калію.

Одночасно з катіонами металів досліджене комплексоутворення фосфорильованих калікрезорциноларенів з органічними молекулами. Наприклад, октафосфати 37 утворюють досить стійкі кристалічні комплекси з бензолом та його похідними.

Як видно з малюнка 3, висока селективність комплексоутворення спостерігається для бензолу (а також толуолу) та їх перфторованих аналогів. Оскільки розміри атомів фтора

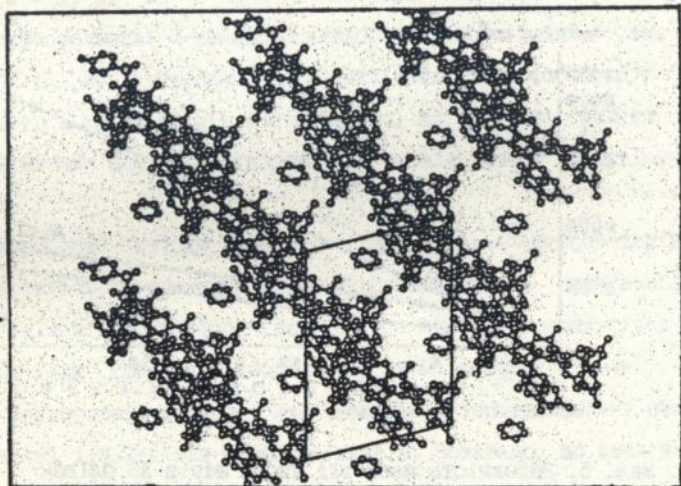
та атомів водню близькі, краще зв'язування водневих похідних пояснюється утворенням СН-п взаємодій між гостем та господарем в комплексі.



Мал.3. Сепарація похідних бензолу екстракційно-кристалізацією з октакисдифеноксифосфорилтетраметилкалікрезорцинолареном 37.

Подібні комплексоутворюючі властивості мають октакиссульфонільні похідні калікресорциноларенів.

Для вивчення природи комплексоутворення були проведені рентгеноструктурні дослідження комплексу октаозильованого тетраметилкалікрезорциноларену 39 з толуолем (мал. 4).

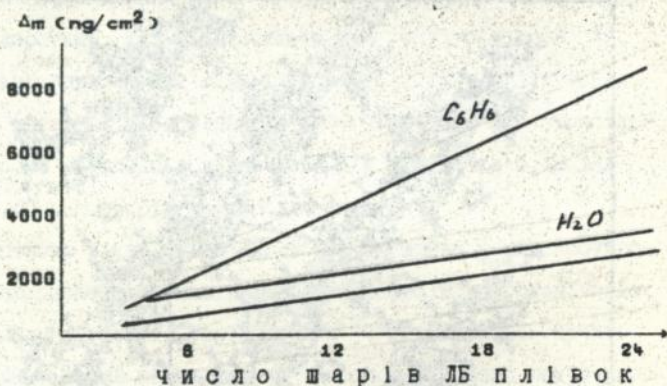


Мал.4. Кристалічна структура комплексу $\text{Me}_4\text{C}_{16}\text{I}(\text{RAC})_8 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{Me}$

Макроцикл октатозилата 39 в комплексі має конфомацію *човен*, де два бензольних кільця знаходяться в площині макроциклу, а два інших перпендикулярні їй. (За даними ЯМР спектрів, та ж конфомація спостерігається в розчинах при температурі -40°C). Завдяки такій структурі відбувається самоорганізація молекул в щільні шари, між якими утворюються канали, заповнені молекулами гостя.

В співпраці з колегами з Інституту фізики напівпровідників НАН України нами розпочаті дослідження каліксрезорциноларенів та їх фосфорильних похідних в двовимірних твердих тілах типу плівок Ленгмюра-Блоджетт.

Такі сполуки, що містять довгі аліфатичні замісники на нижньому вінці макроцикла є амфіфільні і утворюють стійкі мономолекулярні плівки на поверхні води. Утворені плівки були перенесені з води на поверхню кварцевого резонатора, на якому визначалась їх маса в різних умовах (мал. 5).



Мал. 5. Залежність маси від числа шарів ЛБ плівок тетрагептилкалікс[4]резорциноларена при різних умовах

Перша лінія показує залежність маси від числа шарів при звичайних умовах. Друга лінія отримана в умовах насиченої водяної пари. Паралельність цих ліній свідчить, що вода сорбується виключно на поверхні шару. Третя лінія отримана при контакті плівки з паром бензолу. Різні нахили ліній 1 та 3 свідчать, що бензол сорбується у всьому об'ємі шару. Процес сорбції зворотний, і всього через декілька хвилин після контакту з паром бензолу, а також води, система повертається в вихідний стан.

Отримані результати свідчать про перспективність цих сполук для розробки сенсорних датчиків на нейтральні молекули.

ВИСНОВКИ

1. Розроблено новий підхід до синтезу ендософорильованих краун-ефірів, що ґрунтується на внутрішньомолекулярному нуклеофільному приєднанні триметилсилільної групи до зв'язку $P=O$ в α -2-[2-оксо(аза)(тіа)-4,5-бензо-1,3,2-діоксафосфоланіл]- ω -триметилсилілполіетиленгліколях, яке приводить до утворення макроциклічних спірофосфоранів з структурою краун-ефірів. Встановлено, що одержані сполуки є селективними комплексоутворювачами по відношенню до катіону літій.

2. Розроблені методи синтезу 1,3,2-діаза- λ^6 -фосфетидинів, що базуються на принципі внутрішньомолекулярної циклізації N^1, N^1 -діалкіл- N^2 -фосфораніламінів, яка супроводжується підвищенням координаційного числа атома фосфору $P^V \rightarrow P^{VI}$.

Встановлено фактори, які визначають термодинамічну стабільність 1,3,2-діаза- λ^6 -фосфетидинів. Показано, що циклічну структуру з гексакоординованим атомом фосфору стабілізують електроноакцепторні замісники біля атома фосфору.

електронодонорні угруповання при атомі вуглець та мало-об'ємні групи при атомах азоту триади N-C-N.

Знайдені та систематично досліджені 1,3-хлоротропні таутомерні міграції в триаді C-N-P 1,1,1-тетрахлор-1,3,2-діаза- λ^6 -фосфетидинів, які супроводжуються змінов координаційного числа атома фосфору $P^{VI} \rightleftharpoons P^V$.

Знайдені внутрішньомолекулярні таутомерні міграції фосфоранільних угруповань в амідинової триаді та встановлено, що вони протікають через стадії утворення гексакоординованих інтермедіатів.

На основі одержаних даних, які свідчать про лабільність зв'язків фосфор-ліганд (ліганд - фтор, хлор, бром, вуглець, кисень, азот) модельних сполук - 1,3,2-діаза- λ^6 -фосфетидинів, зроблено висновок про неперспективність використання атома гексакоординованого фосфору як зв'язуючого фрагменту краун-ефірів.

3. Разроблені ефективні методи екзофосфорильвання монобензо- та дибензокраун-ефірів, які ґрунтуються на метал-каталітичних реакціях їх бром(йод)похідних з ефірами кислот тривалентного фосфору, фосфінами, вінілфосфонатами. Отримано бензокраун-ефіри, функціоналізовані фосфорильними та фосфонійовими угрупованнями. Екзоциклічні алкоксифосфорильні та фосфонійові угруповання бензокраун-ефірів трансформовані в високореакційнодатні кислотні, хлорфосфонільні, гідрофосфонільні, фосфінові угруповання. Взаємодією одержаних сполук з спиртами, гліколями, амінами, епоксисполуками одержано краун-монсмери, а також полімери на їх основі.

4. Синтезовані хлорсульфонільні-, ізоціанотосульфонільні-, амідосульфонільні похідні бензокраун-ефірів - перспективні

речовини для одержання фізіологічно активних сполук.

5. Проведено цілеспрямований синтез ларіатних краун-ефірів, біс-краун-ефірів та трис-краун-ефіру, які містять як додаткові донорні центри та зв'язувчі елементи між макроциклани фосфорильні, сульфонільні, сульфіннові угруповання.

6. Досліджено комплексоутворювчі, йонофорні, екстракційні, сольобілізуючі, сорбційні властивості екзофосфорильованих та сульфонільованих бензокраун-ефірів по відношенню до катіонів лужних та лужноземельних металів. Встановлено, що зв'язування катіонів металів здійснюється переважно атомами кисню макроциклу, фосфорильні та сульфонільні атоми кисню мало-ефективні в цьому процесі. Показано, що фосфорильні угруповання знижують стійкість комплексів, підвищують їх ліпофільність і в деяких випадках покращують сольобілізуючі та екстракційні характеристики бензокраун-ефірів.

Знайдено ефект альтернації комплексоутворювчих властивостей в фосфоромісних біс-краун-ефірах, а також ларіатний ефект фосфорильної групи при відокремленні атома фосфора та макроцикла довгим поліоксиетиленовим ланцюжком.

7. Показано, що в розчинах фосфорильованих бензокраун-ефірів центрами зв'язування нейтральних протондонорних молекул виступають високоосновні атоми кисню фосфорильних груп.

Виявлена здатність фосфорильних похідних утворювати сполуки включення типу "господар-гість" с бензолом та його похідними. Визначена молекулярна та кристалічна структура цих комплексів.

8. Синтезовані макроциклічні сполуки циклофанової структури - калікс[п]арени та калікс[4]резорциноларени, функціоналізовані по верхньому та нижньому вінцю макроцикла фосфориль-

ними та фосфоранільними угрупованнями. Встановлена їх просторова будова в кристалічному стані та розчинах.

9. Оцінені комплексоутворюючі та йонофорні властивості фосфорильованих калікс[*n*]аренів та калікс[4]резорциноларенів по відношенню до пікратів лужних та лужноземельних металів. Визначено, що тетрафосфорильований калікс[4]арен має високу літійову селективність, в той час як селективність комплексоутворення фосфорильованих калікс[4]резорциноларенів в ряді лужних та лужноземельних металів відсутня.

10. Визначена здатність фосфорильованих та сульфонільованих калікс[4]резорциноларенів в кристалічному стані до селективного комплексоутворення з похідними бензолу. Визначена молекулярна та кристалічна структура комплексу "гість-господар" октаозилкалікс[4]резорциноларена з толуолом, в якому "гість" розташований в порожнині кристалічної решітки "господаря".

11. Визначено, що тетрафосфорильовані калікс[4]резорциноларени з довгими алкільними замісниками біля атомів вуглецю метинових ланок макроцикла амфифільні й здатні до самоорганізації на поверхні розподілу фаз повітря-вода з утворенням стійких лангмюрівських моношарів. Моношари, перенесені методом Ленгмюра-Блоджетт на поверхню кварцевого резонатора, показали здатність до зворотної сорбції молекул води та бензолу з газової фази, що вказує на можливість їх застосування як робочих елементів сенсорних пристроїв.

ПЕРЕЛІК ПУБЛІКАЦІЙ

1. Markovsky E.N., Kalchenko V.I., Fovolotsky M.I. Reversible Coordination Isomerism of Organophosphorus Compounds. In book "P-31 NMR Spectral Properties in Compound Characterization and Structural Analysis". Ed. L.D.Quin, J.C.Verkaide. VCH Publishers. New York. 1994. P. 333-343.
2. Марковский Л.Н., Кальченко В.И., Сеница А.Д., Сергучев Д.А., Негребецкий В.В., Богельфер Л.Я. // Докл. АН УССР, Сер.Б. 1981. N 2. С.58-61.
3. Негребецкий В.В., Богельфер Л.Я., Сеница А.Д., Кристаль В.С., Кальченко В.И., Марковский Л.Н. // Ж.общ.химии. 1981. Т.51. Вып.4. С.956-957.
4. Марковский Л.Н., Сеница А.Д., Кальченко В.И., Атамась Л.И., Негребецкий В.В. // Ж.общ.химии. 1982. Т.52. Вып.2. С.445-446.
5. Кальченко В.И., Негребецкий В.В., Рудый Р.Б., Атамась Л.И., Поволоцкий М.И., Марковский Л.Н.// Ж.общ.химии. 1983. Т.53. Вып.4. С.932-934.
6. Кальченко В.И., Атамась Л.И., Сергучев Д.А., Марковский Л.Н. Ж.общ.химии. 1984. Т.54. Вып.8. С.1754-1764.
7. Кальченко В.И., Рудый Р.Б., Негребецкий В.В., Поволоцкий М.И., Марковский Л.Н. // Ж.общ.химии. 1984. Т.54. Вып.10. С.2207-2217.
8. Кальченко В.И., Рудый Р.Б., Негребецкий В.В., Марковский Л.Н. // Ж.общ.химии. 1984. Т.54. Вып. 11. С.2477-2485.
9. Негребецкий В.В., Кальченко В.И., Рудый Р.Б., Марковский Л.Н. // Ж.общ.химии. 1984. Т.54. Вып.1. С.71-75.
10. Негребецкий В.В., Кальченко В.И., Рудый Р.Б., Марковский Л.Н. Ж.общ.химии. 1984. Т.54. Вып.11. С.2473-2477.

11. Негребецкий В.В., Кальченко В.И., Балицкая О.Б., Корнилов М.Ю. Марковский Л.Н. // Ж.общ.химии. 1984. Т.54. Вып.8. С.1764-1767.
12. Негребецкий В.В., Кальченко В.И., Балицкая О.Б., Корнилов М.Ю. Марковский Л.Н. // Ж.общ.химии. 1984. Т.54. Вып.10. С.2217-2222.
13. Негребецкий В.В., Кальченко В.И., Рудый Р.Б., Марковский Л.Н. Ж.общ.химии. 1985. Т.55. Вып.2. С.271-282.
14. Негребецкий В.В., Кальченко В.И., Рудый Р.Б., Марковский Л.Н. Ж.общ.химии. 1985. Т.55. Вып.9. С.1962-1994.
15. Романенко Е.А., Кальченко В.И., Рудый Р.Б. Теор.эксп.химия. 1985. Т.56, Вып.30. С.528-535.
16. Марковский Л.Н., Кальченко В.И. // Журн. всесоюзн. хим. об-ва. 1985. Т.30. № 5. С.528-535.
17. Марковский Л.Н., Кальченко В.И., Атамась Л.И. // Ж.общ.химии. 1986. Т.56. Вып.10. С.2419-2420.
18. Кальченко В.И., Пархоменко Н.А., Атамась Л.И., Марковский Л.Н. // Ж.общ.химии. 1988. Т.58. Вып.8. С.1920-1921.
19. Кальченко В.И., Негребецкий В.В., Рудый Р.Б., Марковский Л.Н. // Ж.общ.химии. 1988. Т.58. Вып. 6. С.1216-1223.
20. Марковский Л.Н. Кальченко В.И., Пархоменко Н.А., Атамась Л.И. Пенков С. Троев И., Борисов Г. // Докл. АН УССР, Сер.Б. 1988. № 6. С.54-58.
21. Марковский Л.Н., Рудкевич Д.М., Кальченко В.И. // Ж.орг.химии. 1988. Т.24. Вып.8. С.1920-1921.
22. Симонов П.А., Кальченко В.И., Дворкин А.А., Атамась Л.И., Марковский Л.Н. Кристаллография. 1988. Т.33. № 5. С.1150-1155.
23. Марковский Л.Н., Рудкевич Д.М., Кальченко В.И. // Ж.орг.химии. 1989. Т.25. Вып.9. С.1995-2000.

24. Кальченко В.И., Пархоменко Н.А., Атамась Л.И., Марковский Л.Н. // *Ж.общ.химии*. 1989. Т.59. Вып.3. С.712-713
25. Марковский Л.Н., Рудкевич Д.М., Кальченко В.И. // *Ж.общ.химии*. 1989. Т.59. Вып.10. С. 2393-2395.
26. Марковский Л.Н., Рудкевич Д.М., Кальченко В.И. // *Ж.орг.химии*. 1989. Т.25. Вып.1. С.212-214.
27. Кальченко В.И., Рудкевич Д.М., Цымбал И.Ф., Марковский Л.Н. // *Ж.орг.химии*. 1989. Т.25. Вып.8. С.1811-1812.
28. Марковский Л.Н., Рудкевич Д.М., Кальченко В.И., Цымбал И.Ф. // *Ж.орг.химии*. 1990. Т.26. Вып.9. С.339-351.
29. Марковский Л.Н., Рудкевич Д.М., Кальченко В.И. // *Ж.орг.химии*. 1990. Т.26. Вып.2. С.452-453.
30. Марковский Л.Н., Рудкевич Д.М., Кальченко В.И., Цымбал И.Ф. // *Ж.орг.химии*. 1990. Т.26. Вып.11. С.2423-2433.
31. Markovsky L.N., Kalchenko V.I., Negrebetsky V.V. Phosphorus, Sulfur, and Silicon// 1990. V.49/50. P.85-88.
32. Markovsky L.N., Kalchenko V.I., Negrebetsky V.V. // *New.J.Chem.* 1990. V.14. N 5. P.339-354.
33. Кальченко В.И., Атамась Л.И., Пархоменко Н.А., Марковский Л.Н.// *Ж.общ.химии*. 1990. Т.60. Вып.10. С.2248-2256.
34. Кальченко В.И., Пархоменко Н.А., Атамась Л.И., Рудый Р.Б., Вострокнутова З.Н., Евреинов В.И., Марковский Л.Н. // *Ж.общ.химии*. 1990. Т.60. Вып.12. С.2680-2691.
35. Марковский Л.Н., Кальченко В.И., Пархоменко Н.А. // *Ж.общ.химии*. 1990. Т.60. Вып.12. С.2797-2798.
36. Кальченко В.И., Рудкевич Д.М., Марковский Л.Н. // *Ж.общ.химии*. 1990. Т.60. Вып.12. С.2799-2800.
37. Кальченко В.И., Пархоменко Н.А., Алексюк О.А., Марковский Л.Н. // *Ж.общ.химии*. 1991. Т.61. Вып.3. С.685-690.

38. Лукоянов Н.В., Ванькин Г.И., Малыгин В.В., Кальченко В.И., Пархоменко Н.А., Атамась Л.И., Пачева Л.М., Галенко Е.Г., Иванова Т.А., Панарин В.А., Раевский О.А., Марковский Л.Н. // Хим.фарм.журнал. 1991. Т.25. N 1. С.36-38.
39. Кальченко В.И., Рудкевич Д.М., Алексюк О.А., Марковский Л.Н. // Ж.общ.химии. 1991. Т.61. Вып.10. С.2155-2158.
40. Кальченко В.И., Пархоменко Н.А., Алексюк О.А., Марковский Л.Н. // Ж.общ.химии. 1991. Т.61. Вып.6. С.1306-1310.
41. Марковский Л.Н., Кальченко В.И., Рудый Р.Б., Доленко Г.Г. // Ж.общ.химии. 1992. Т.62. Вып.10. С.2217-2222.
42. Кальченко В.И., Симонов Ю.А., Дворкин А.А., Алексюк О.А., Пархоменко Н.А., Иксанова С.В., Марковский Л.Н. // Ж.общ.химии. 1992. Т.62. Вып.7. С.1542-1548.
43. Дедов А.Г., Цхай Л.Э., Караханов Э.А., Кальченко В.И., Алексюк О.А., Марковский Л.Н. // Вестник МГУ. Сер.2. 1992. Т.33. N 2. С.171-172.
44. Sefelin P., Grudkova H., Janout V., Kalchenko V., Valter V. // Collect. Czech. Chem. Commun. 1992. V.57. P.472-486.
45. Цымбал И.Ф., Болдескул И.Е., Кальченко В.И., Атамась Л.И., Пархоменко Н.А. // Укр.хим.журнал. 1992. Т.58. N 10. С.902-905.
46. Марковский Л.Н., Рудкевич Д.М., Кальченко В.И. // Ж.общ.химии. 1992. Т.62. Вып.2. С.379-385.
47. Кальченко В.И., Л.И.Атамась, Пироженко В.В., Марковский Л.Н. // Ж.общ.химии. 1992. Т.62. Вып.11. С.2623-2634.
48. Markovsky L.N., Kalchenko V.I., Rudkevich D.M., Shivanyuk A.N. // Mendeleev Communications. 1992. N 3. P.106-108.
49. Markovsky L.N., Kalchenko V.I., Rudkevich D.M., Shivanyuk A.N. // Phosphorus, Sulfur and Silicon. 1993. V. 75. N 1-4. P. 59-62.

50. Кальченко В.И., Рудкевич Д.М., Шиванюк А.Н., Цымбал И.Ф., Пироженко В.В., Марковский Л.Н., // Х.ОБЩ.ХИМИИ. 1994. Т.64 Вып.5 С.731-742.

51. Nabok A.V., Lavrik N.V., Kazantseva Z.I., Markovsky L.N., Kalchenko V.I. Shivanjuk A.N. // Fifth European Conference on Organic Films. Smolenice Castle. Slovak Republic. 1994. Abstracts. P.22.

52. А.С. 1206278 СССР. Марковский Л.Н., Кальченко В.И., Атамась Л.И. - БИ. 1986. N 3. С.95.

Кальченко В.И. "Фосфор- и серасодержащие макроциклы".

Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.08 - химия элементоорганических соединений, 02.00.03 - органическая химия. Рукопись.

Институт органической химии Национальной академии наук Украины, Киев, 1995.

Защищается 51 научная работа и 1 авторское свидетельство на изобретение, посвященное разработке методов синтеза и изучению химических свойств, стереохимических особенностей, комплексообразующих характеристик фосфор- и серасодержащих краун-эфиров, каликсаренов, каликсрезорциноларенов. Получены эффективные комплексообразователи катионов металлов и нейтральных молекул.

Kalchenko V.I. "Phosphorus- and Sulfurcontained Macrocycles".

Dissertation for scientific degree of doctor of chemical sciences. Specialization 02.00.03 - organic chemistry, 02.00.08 - chemistry of organoelement compounds.

Institute of organic chemistry National Academy of sciences of Ukraine, Kiev, 1995.

The dissertation is devoted to development of syntheses as well as investigation of chemical transformation, stereochemical peculiarities, complexing properties of phosphorus- and sulfurcontained crown-ethers, calixarenes, calixresorcinolarenes. Effective complexants for metal cations and neutral molecules have been obtained.

Ключові слова: краун-ефіри, каліксарени, комплекси.

Полішено к печати 13.01.95 Зак. 51 тир 100
размножено ГНЦ Минстата Украины 0011

456221

AB 31.773

AB 31.773